

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

HIGH TEMPERATURE COMBUSTION CATALYST

Patent Number: JP58183948

Publication date: 1983-10-27

Inventor(s): HAYATA TERUNOBU; others: 03

Applicant(s): TOKYO SHIBAURA DENKI KK

Requested Patent: JP58183948

Application Number: JP19820066274 19820422

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J23/56; B01J23/10; B01J23/14; B01J23/62

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To impart high activity and long life to the titled catalyst even at a specific high temp. by a method wherein a gamma-alumina coating layer containing Cs and/or Sn and Y and/or Zn on a heat resistant carrier and a noble metal layer is further provided on said coating layer.

CONSTITUTION: A gamma-alumina coating layer 2 containing Cs and/or Sn and Y and/or Zr is provided on a heat resistant carrier 1 comprising cordierite and a noble metal layer 3 comprising Pt and/or Pd is further provided on said coating layer 2. In the above mentioned coating layer 2, the total amount of Cs and Sn is pref. 5-30wt% to gamma-alumina while the total amount of Y and Zr is pref. 1-10wt% to gamma-alumina. This catalyst holds high activity and long life even within a temp. range of about 800-1,500 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭58—183948

⑪ Int. Cl.³
 B 01 J 23/56
 23/10
 23/14
 23/62

識別記号

序内整理番号
 7624—4G
 7624—4G
 7624—4G
 7624—4G

⑫ 公開 昭和58年(1983)10月27日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑬ 高温燃焼触媒

⑭ 特 願 昭57—66274
 ⑮ 出 願 昭57(1982) 4月22日

⑯ 発明者 早田輝信
 川崎市幸区小向東芝町1番地東京芝浦電気株式会社総合研究所内
 ⑰ 発明者 古屋富明
 川崎市幸区小向東芝町1番地東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑯ 発明者 山中矢

川崎市幸区小向東芝町1番地東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑯ 発明者 肥塚淳次

川崎市幸区小向東芝町1番地東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑯ 出願人 東京芝浦電気株式会社
 川崎市幸区堀川町72番地

⑯ 代理人 弁理士 津国肇

明細書

1. 発明の名称

高温燃焼触媒

2. 特許請求の範囲

耐熱性担体：該担体上に設けられたセシウム (Cs) 及び／又はスズ (Sn) 並びにイソトリウム (I) 及び／又はジルコニウム (Zr) を含有するターアルミナ (γ - Al_2O_3) の被覆層；及び該ターアルミナ被覆層に把持された白金 (Pt) 及び／又はパラジウム (Pd) から成ることを特徴とする高温燃焼触媒。

3. 発明の詳細を説明

[発明の技術分野]

本発明は、高温燃焼触媒に關し、更に詳しくは、約 800°C～1500°C の温度範囲において、高活性及び長寿命を有する高温燃焼触媒に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

近年、石油資源等の枯渇化に伴い、エネルギー資源を効率的に使用するため、例えば、ガス・タービン等においては、できるだけ高温において燃料

を燃焼させることが望まれている。

しかしながら、従来は、燃料と空気の混合物をスパークプラグ等を用いて着火燃焼せしめる方法であるため、燃焼器内において、部分的に 2000°C を超える高温部が存在する。そして、この高温部において、窒素酸化物 (NO_x) が多量に生成し、環境汚染等の問題を生ずることが知られている。

このような問題を解消するために、触媒を用いて燃料と空気の混合物を燃焼せしめる触媒燃焼方式が提案されている。この燃焼方式によれば、均一燃焼が可能であり、且つ、NO_x が生成しない上限温度である 1500°C 標度まで、燃焼温度を高めることができる。

現在、触媒燃焼方式に使用される触媒としては、白金 (Pt) 系の貴金属触媒が知られている。このような貴金属系燃焼触媒は、例えば、第 1 図に示したように、一定の機械的強度を有する担体 1 上に、活性担体としてターアルミナ (γ - Al_2O_3) 2 を散布し、更に、浸漬法により、貴金属 3 を担持させたものである。尚、第 1 図は触媒体の断面

図であり、第2図はその表面の平面図である。

しかしながら、上記した貴金属系燃焼触媒は、その耐熱温度が通常600℃と言われており、それ以上の温度域では触媒活性が急速に低下し、使用することができないという問題点を有している。

600℃以上の温度において、触媒活性が急速に低下する原因は、次のように考えることができます。まず、第1に、担体表面の貴金属粒子が熱移動により凝集して粗大化するため、触媒表面積が減少し、燃焼性能が低下する。そして、第2に、 γ - Al_2O_3 が1000℃付近からそれ以上の温度において、 α - Al_2O_3 に相転移するため、 Al_2O_3 相内において成いは Al_2O_3 と担体との間にオーラックが生じ、 Al_2O_3 相が触媒金属と共に剥離脱落することに起因すると考えられる。

そこで、貴金属系燃焼触媒の耐熱性を向上せしめるために、 γ - Al_2O_3 相を改良し、 γ - Al_2O_3 相上のPt粒子を Al_2O_3 に強く吸着させて熱移動による凝集を防止すると共に、 γ - Al_2O_3 相の α 化を防止してオーラックの発生を防ぐことが試みら

Al_2O_3 ）の被覆層；及び該 γ -アルミナ被覆層に担持された白金(Pt)及び/又はパラジウム(Pd)から成ることを特徴とするものである。

以下において、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において使用される耐熱性担体は、1500℃程度の高温酸化性雰囲気中においても安定な性質を有するものであればいかなるものでもよく、これらの具体例としては、コージライト、ムライト、 γ -アルミナ、ジルコニアスピネル、チタニア等のセラミック製担体等が挙げられる。担体の形状は、通常、触媒体として使用されている形状であれば特に制限はなく、例えば、ペレット状、ハニカム状等が挙げられる。

本発明において使用される金属を含有する γ - Al_2O_3 相は、活性担体としての機能を有するものである。 γ - Al_2O_3 相に添加される金属の量は、Co及びS₀については、その総量が γ - Al_2O_3 に對して0~30重量%であることが好ましく、10~20重量%であることが更に好ましい。又、Y及びZrについては、その総量が γ - Al_2O_3 に對

れている。

その結果、 γ - Al_2O_3 相への金属の添加により、自動車触媒の一部においては800℃前後まで使用できる耐熱性燃焼触媒が開発されている。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、約800~1500℃の温度範囲においても高活性及び長寿命を有する高温燃焼触媒を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明者らは、上記した現況に鑑みて、800℃以上の高温において使用可能な触媒について観察検討を重ねた結果、 γ - Al_2O_3 相にセシウム及び/又はスズ並びにイットリウム及び/又はジルコニアを添加することにより、大幅に耐熱性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の高温燃焼触媒は、耐熱性担体；該担体上に設けられたセシウム(Cs)及び/又はスズ(Sn)並びにイットリウム(Th)及び/又はジルコニア(Zr)を含有する γ -アルミナ(γ -

して1~10重量%であることが好ましく、1~5重量%であることが更に好ましい。又又はAlを単独で使用する場合には、それぞれ、Cs:1~10重量%、Zr:1~5重量%であることが好ましい。 γ - Al_2O_3 相に添加する金属の量が上記範囲より少ないと場合には耐熱性の向上が認められず、一方、多い場合には、YやZrの酸化物が Al_2O_3 の粒界に多量に析出し、 γ - Al_2O_3 相の強度が低下してしまうためである。

本発明において使用される貴金属触媒のPt及び/又はPdの担持量は特に限定されないが、触媒全量に対し0.01~1.0重量%であることが好ましい。

上記した本発明の高温燃焼触媒は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、アルミナ固溶分を30%含有するアルミナゾル、 γ - Al_2O_3 から成るアルミナコーティング組成物に、必要に応じて遮蔽塗料を添加する。この組成物に、Cs及び/又はSn並びにY及び/又はZrの所定量をそれぞれ添加する。これらの

金属は、例えば、その金属塩化物、金属硝化物等の金属塩の形で添加することが好ましい。

次いで、上記組成物を、例えば、ボールミル等を用いて固形物を粉碎する。このようにして得たコーティング用液体を、耐熱性組体に混しかける等の操作により被覆せしめ、常温で充分乾燥した後、例えば、650°Cで3時間緻密化成する。

この緻密組体を、所定量の触媒金属を溶解した溶液に浸漬し、再び、常温で充分乾燥した後、最後に、例えば、水素雰囲気中、650°Cで3時間緻密化成することにより、本発明の触媒を得ることができる。

尚、上記触媒金属は、例えば、塩化白金銀、塩化パラジウム等の金属塩を水等に溶解した形で使用することが好ましい。

本発明の高温燃焼触媒が優れた耐熱性を有する理由は明らかではないが、次のように考えることができる。

即ち、C₆及び/又はB₆並びにY及び/又はZr等の金属を、 γ -AL₂O₃に添加したことにより、 γ -

AL₂O₃相の結晶粒界が緻密化していることが考えられる。そして、この粒界上に前記添加金属が酸化物として析出しており、これらが贵金属触媒粒子を粒界上に強く捕捉し、贵金属触媒粒子の熱移動を阻止しているものと思われる。更に、緻密化した γ -AL₂O₃相が、クラックの発生及び伝播を阻止するために耐熱性が向上したものと考えられる。

[発明の実施例]

実施例1

次に示す組成のアルミナコーティング組成物を調製した。

| | |
|---------------------------|------|
| アルミナゾル (固形分 80%) | 125g |
| 塩化セリウム (金属セリウムとして 15%) | 4.5g |
| 硝酸イットリウム (金属イットリウムとして 3%) | 0.9g |
| 珪藻カルシウム | 5g |

上記組成物を、ボールミルを用いて、常温で2時間混合し、固形物を粉碎した。

次いで、コージライト製ハニカム状組体に、前記アルミナコーティング組成物を水に分散した液体を数回洗しかけた後、常温で約1日乾燥した。

このハニカム状組体を、650°Cで3時間緻密化成した。

一方、水2mlに白金及びパラジウムがそれぞれ金属として0.9%存在するように塩化白金銀及び塩化パラジウムを溶解した水溶液を調製した。この水溶液に、前記ハニカム状組体を1時間浸漬して、組体に贵金属触媒を含浸させた。次いで、このハニカム状組体を乾燥した後、水素雰囲気中において、550°Cで3時間緻密化成し、本発明に係る高温燃焼触媒(A)を得た。

実施例2

実施例1と同様の手法により、アルミナコーティング組成物に添加する金属塩として、他に塩化スズ及び塩化ジルコニウムを使用し、それらの組み合わせ及び添加量を変えて、表に示すような(1)～(6)の13種類の高温燃焼触媒を調製した。

比較例

同時に、比較例として、アルミナコーティング組成物に金属を添加していないものの或いは金属としてクロム(Cr)又はタンクステン(W)を添加した

ものを、実施例1と同様の手法により調製した。

実施例3

上記実施例1及び2で得た16種類の高温燃焼触媒及び比較例で得た3種類の燃焼触媒について、それぞれ、普通系試験装置を用いてその燃焼特性を評価した。

尚、試験条件は、ガス流量: 8L/min、燃焼ガス濃度: ノタン(CH₄) 1%、触媒量 1000 及び空間速度 $3 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ である。

次いで上記燃焼触媒を、熱処理炉に入れ、1100°C及び1400°Cでそれぞれ50時間の熱処理を施した後、前記と同様の方法で、それぞれその燃焼特性を評価した。

以上の試験により得られたそれぞれの燃焼触媒の熱処理前後における燃焼特性の比を、触媒活性保持率として計算した。それらの結果を、組成と共に、表に併記した。

從来から明らかのように、本発明の高溫燃焼触媒は、比較例のものに比べて、触媒の耐熱性の指標となる触媒活性保持率が、格段に優れていることが確認された。

尚、上記実施例においてはハニカム状担体を使用したが、ペレット状担体を使用した場合にも同様の結果が得られた。

[発明の効果]

本発明の高溫燃焼触媒は、従来の貴金属系燃焼触媒に比べて、大幅にその耐熱性が向上されたものである。従つて、エネルギーの節約及び効率的利用が可能であり、又、NO_x等を発生させることなく燃焼が可能であるため、環境汚染等を惹き起こすことがないものである。

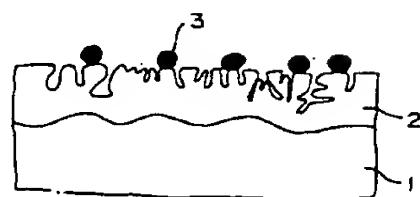
4. 図面の簡単な説明

第1図は貴金属系燃焼触媒の断面図、第2図は同じく平面図である。

1…担体、2…ア- Al_2O_3 、3…貴金属。

| 実 施 例 | アルミニコーティング組成物 加金属成分組成量(重量%) | | | | 触媒活性保持率(%) | |
|-------------|--------------------------------|----|----|----|------------|--------|
| | Ce | Ba | Y | Zr | 1100°C | 1400°C |
| (A) | 15 | — | 3 | — | 60 | 50 |
| (B) | 15 | — | — | 3 | 60 | 50 |
| (C) | — | 15 | 3 | — | 75 | 40 |
| (D) | — | 15 | — | 3 | 70 | 40 |
| (E) | 30 | — | 3 | — | 60 | 30 |
| (F) | — | 3 | — | — | 60 | 30 |
| (G) | 15 | — | 10 | — | 60 | 30 |
| (H) | 15 | — | — | 1 | 70 | 40 |
| (I) | 15 | — | — | 5 | 60 | 30 |
| (J) | 15 | — | — | 1 | 60 | 30 |
| (K) | — | 30 | 3 | — | 60 | 20 |
| (L) | — | 5 | 3 | — | 60 | 30 |
| (M) | 15 | — | 2 | 1 | 80 | 50 |
| (N) | 15 | — | 5 | 5 | 60 | 30 |
| (O) | 10 | 5 | 2 | 1 | 80 | 50 |
| (P) | 15 | 15 | 2 | 1 | 60 | 30 |
| (Q) | なし | — | — | — | <10 | 0 |
| (R) | Cr : 15 | — | — | — | 28 | 0 |
| (S) | W : 15 | — | — | — | 20 | 0 |

第1図



第2図

